

## LaNiO<sub>3</sub> 복합 산화물의 환원 반응

朴一鉉 · 安雲善<sup>†</sup> · 黃錫淳

성균관 대학교 화학과

(1991. 4. 8 접수)

### Reducibility of Perovskite-type Mixed Oxide LaNiO<sub>3</sub>

II Hyun Park, Woon Sun Ahn<sup>†</sup>, Hoo Soon Hwang

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received April 8, 1991)

LaNiO<sub>3</sub> perovskite compound의 환원 생성물에 대한 중간 생성물질의 생성 및 화합물의 조성은 환원제 및 환원 분위기에 따라 상이한 중간물질이 얻어지며, 그 안정성에 대해서도 여러 가지가 보고 되어 있다.(특히 LaNiO<sub>3</sub>의 제 1단계 환원 생성물의 조성 및 제 2단계 환원 생성물의 생성 유무에 대한 많은 이론들이 제기되어 있다.) 저자들은 H<sub>2</sub> 분위기 하에서 LaNiO<sub>3</sub>를 환원시켰을 때, 환원 반응은 2 단계로 진행되며 La<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 중간 생성물 및 최종 생성물(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ni)이 얻어진다고 보고한 바 있다.

본 실험에서는 40 Torr CO 분위기하에서 제 1단계 환원 생성물의 확인 및 제 2단계 환원 생성물의 유무(최종 생성물이 얻어지기 전의 환원 단계)를 관찰 하였다. 시료의 합성은 란탄(La)과 니켈(Ni)의 질산염 혼합 용액을 citric acid로 처리하여 얻은 공침물을 열분석기(TG)를 이용하여 복합 산화물이 생성되는 온도를 찾았으며, XRD로 단일상을 확인 하였다. 실험 방법(TPR+Isothermal)은 이미 발표 된 논문과 같은 방법으로 수행하였다.

TPR 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 그림에서 (A) 곡선은 LaNiO<sub>2.93</sub>의 CO 분위기하에서의 3단계 환원 과정을 나타내며, H<sub>2</sub> 분위기하에서의 2단계 환원 반응과 비교하기 위해 (B)곡선을 도시하였다.

(A)곡선의 제 1단계 환원 과정(280~390°C, 무게 감량 3%)은 (B)곡선에서의 결과와 동일한 것이며, 중량 감량으로 볼 때 1e<sup>-</sup> molecule에 해당되며 다음 중 그 어느 반응식에 따를 것이다(Table 1).

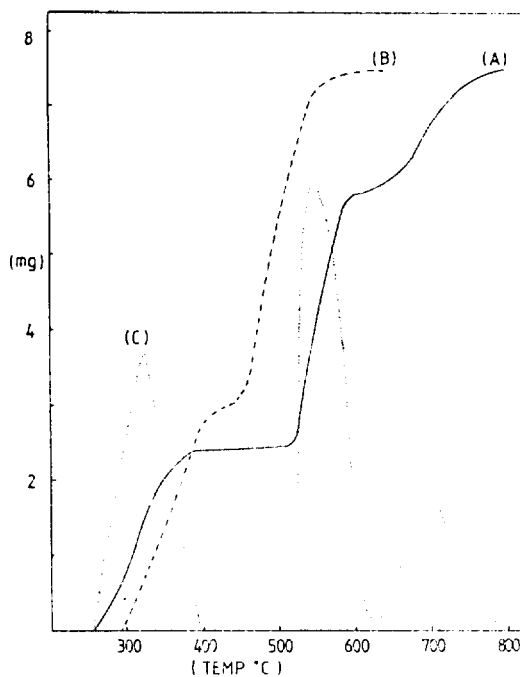
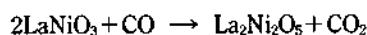
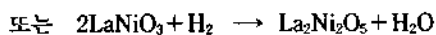


Fig. 1. Temperature programmed reduction profiles of LaNiO<sub>2.93</sub> in 40 Torr CO(A) and 300 Torr H<sub>2</sub>(B) at 5°C/min. \*(C): differential curve of (A).



La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 생성에 관해서는 Rabenau, Eckerlin에

Table 1. Reduction temperature range and extent of reduction in LaNiO<sub>3</sub> reactions

Reduction stage	Reduction temperature range (°C)	Extent of reduction (e <sup>-</sup> mole)/weight loss (%)
1	280~390	0.93/3.0
2	530~620	2.23/7.3
3	640~800	2.86/9.3

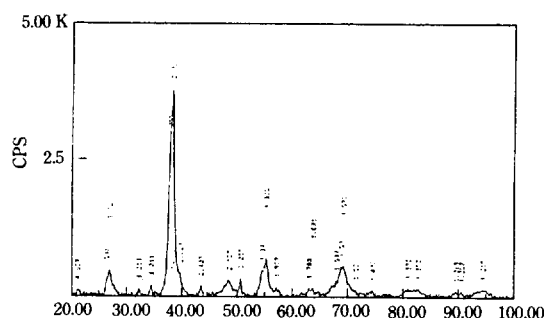
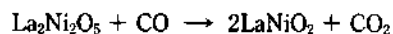


Fig. 2. X-ray pattern of reduction product obtained at 280°C.

의해 관찰되었고<sup>3</sup>, Nakamura 등은 1273 K에서 LaNiO<sub>3</sub>의 환원으로 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>와 NiO의 혼합물이 얻어진다고 보고하고 있다<sup>4,5</sup>. 본 실험의 CO 분위기하에서의 제 1단계 환원 반응 중간 생성물은 비교적 넓은 온도 범위(약 100°C)에서 안정성을 갖으며, X-ray diffraction diagram(Fig. 2)을 보면 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> pattern과는 전혀 다르며, 또한 NiO diffraction lines도 나타나지 않고 있다. 이는 제 1단계 환원 반응으로 LaNiO<sub>2.5</sub>가 생성됨을 의미한다.

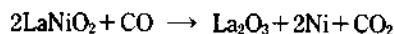
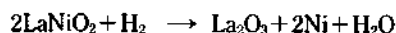
한편 제 2단계 환원 반응(무게감량 7.3%)은 2e<sup>-</sup> molecule에 해당되며, 530~610°C 온도 범위에서 진행되며, 한편 얻어진 중간 생성물은 무게감량으로 보아 LaNiO<sub>2.0</sub>의 조성식으로 추정되며, 그 존재 온도 범위가 좁으며 불안정하다(Fig. 1).



중간 생성물 LaNiO<sub>2</sub>에서 Ni의 산화상태는 화학양론으로 보아 +1의 화합물이 된다. Ni의 산화상태가 +1가인 화합물은 그리 흔하지 않으며 만일 안정한 상으로 이 화합물을 얻을 수만 있다면 좀더 상세한 X-ray diffraction diagram 및 Ni의 EXAFS Spectroscopy 및 Mössbauer Spectroscopy를 이용해서 그 존재를 확인할 수 있을 것이다. 현재 ESCA와 EPR을 이용하여 복합산화물에서 Ni의 산

화상태 변화에 대한 연구가 진행 중에 있다.

640~800°C까지 진행되는 제 3단계 환원 반응(무게감량 9.3%)에서는 산소 1.5 mole(3e<sup>-</sup> molecule)이 환원되어 최종 생성물인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni이 생성된다.



등은 가열에 의한 반응 속도론적 결과에 의하면 LaNiO<sub>3</sub>의 CO 분위기하에서 제 1단계 환원 반응, 즉 1e<sup>-</sup> molecule까지의 환원 반응은 계속적인 감속 반응이다. 이는 이 단계의 환원 반응이 반응개시와 동시에 생성물과 반응물 사이의 반응 경계면이 계속적으로 감소하는 반응임을 의미한다. 또한 분석 결과를 보면 LaNiO<sub>3</sub>의 제 1단계 환원 과정은 고체-기체상 환원 반응의 확산 모델<sup>6</sup> 중 평균 표준편차가 가장 적은 Jander식에 해당되며, 제 2단계 환원 과정의 등은 곡선은 전형적인 S자형 곡선으로 이것은 환원 반응이 시작되면서 산화물 표면의 특정한 자리에서 생성된 핵종이 서서히 성장해가는 반응임을 의미한다. 따라서 제 2단계 환원 반응은 핵 생성 모델<sup>6</sup> 중 Avrami-Erofeev식에 따름을 알 수 있으며, 또한 제 3단계 환원 반응은 3차원 확산 모델인 Ginstling-Brounshtein식이 적용된다. 이들 반응 모델로부터 구한 각 단계의 활성화 에너지 값은 24.0, 25.5, 121 kcal/mole이다.

본 연구는 1990년도 문교부 기초과학 육성 연구비의 지원에 의한 것임.

#### 인용문헌

1. I. H. Park and H. S. Hwang, *S. K. K. Univ. J. Nat. Sci.*, **40**(1), 91 (1989).
2. I. H. Park and H. P. Lee, *S. K. K. Univ. J. Nat. Sci.*, **39**, 135 (1988).
3. A. Rabenau and P. Eckerlin, *Acta Crystallogr.*, **11**,

- 304 (1958).
4. T. Nakamura and G. Petzow, *Mater. Res. Bull.*, **14**, 649 (1974).
  5. J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, and L. Gonzales, *J. Cat.*, **93**, 83 (1985).
  6. N. W. Hurst and S. J. Gentry, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**(2), 233 (1982).
  7. D. Brennan, A. T. Fromhold, Jr., R. G. Fromhold, L. G. Harrison, and Y. Koga, *Comprehensive Chemical Kinetics* (C. H. Bamford, C. F. H. Tripper and R. G. Compton, Eds), Vol. 21, Reactions of Solids with Gases, Elsevier Amsterdam, the Netherlands, 1984.